

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2007

CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Classes de Terminales STL-CLPI

DEUXIEME PARTIE

Durée : 6 heures

LE BOROHYDRURE DE SODIUM

Le borohydrure de sodium, aussi appelé tétrahydruroborate de sodium, est un solide blanc de formule brute NaBH_4 , qui se présente souvent sous forme de poudre. C'est un agent réducteur utilisé notamment dans l'industrie pharmaceutique.

Le borohydrure de sodium est également utilisé dans des piles à combustible expérimentales (DBFC, acronyme de l'expression anglaise Direct Borohydride Fuel Cell) comme stockage de l'élément hydrogène. Il est relativement intéressant d'un point de vue environnemental, puisqu'il se dégrade rapidement en sels inertes lorsqu'il est rejeté dans la nature. Le dihydrogène peut être régénéré par décomposition catalytique de la solution aqueuse de borohydrure de sodium, selon la réaction suivante :
$$\text{NaBH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{NaBO}_2 + 4 \text{H}_2$$

Le borax NaBO_2 , qui est également produit par cette décomposition catalytique, est relativement inerte et non toxique : c'est un détergent commun et un additif pour savons.

Le borax peut être ré-hydrogéné au moyen de différentes techniques, certaines d'entre elles ne nécessitant que de l'eau et de l'électricité ou de la chaleur. Ces techniques sont toujours en développement actif.

Les DBFC pourraient être produites de manière moins onéreuse que les piles à combustible traditionnelles, ne nécessitant pas de catalyseurs comme le platine, et produisant plus d'énergie par unité de masse que ces dernières.

PARTIE A : CHIMIE ORGANIQUE

Réduction du camphre par le borohydrure de sodium : synthèse de l'isobornéol.

PARTIE B : CHIMIE INORGANIQUE

Dosages d'une solution de borohydrure de sodium.

*Pour une meilleure gestion du temps, il est conseillé de débiter la synthèse organique dès le début de l'épreuve, et donc de **commencer impérativement par la partie A.***

Si au cours de l'épreuve, un candidat relève ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit en explicitant les initiatives qu'il est amené à prendre.

PARTIE A

CHIMIE ORGANIQUE

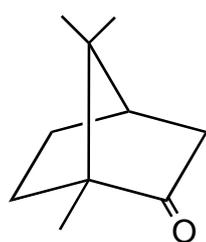
Réduction du camphre par le borohydrure de sodium : synthèse de l'isobornéol.

Le borohydrure de sodium est très utilisé en chimie organique. Moins réactif que l'hydrure d'aluminium et de lithium, il permet de réduire les cétones et les aldéhydes en alcools dans des conditions douces. Stable en milieu aqueux neutre ou basique, il n'est détruit qu'en milieu acide.

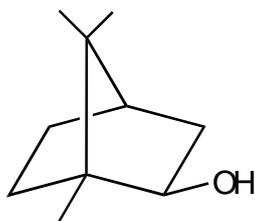
I. Présentation

Lors de la réduction du camphre par le borohydrure de sodium, on obtient majoritairement de l'isobornéol et dans une moindre mesure du bornéol.

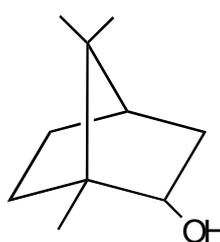
Le camphre, l'isobornéol et le bornéol sont des composés de formule :



camphre



isobornéol



bornéol

II. Données physico-chimiques et sécurité

Produits	Données physico-chimiques	Sécurité
Camphre	$M = 152,23 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_F = 176-180 \text{ °C}$ $T_{eb} = 204 \text{ °C}$ Pureté = 97% Se sublime facilement Très légèrement soluble dans l'eau (1g/L) Très soluble dans l'éthanol Très soluble dans l'éther	 F - facilement inflammable  Xi- Irritant R11 – R36/37/38 S16-S26 -S37/39
Isobornéol	$M = 154,25 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_F = 208-214 \text{ °C}$ $T_{eb} > 200\text{°C}$ Très peu soluble dans l'eau Soluble dans l'éthanol et soluble dans l'éther diéthylique	S24-S25

Produits	Données physico-chimiques	Sécurité
Borohydrure de sodium	M = 37,83 g.mol ⁻¹ Pureté = 98% Soluble dans l'eau à froid et plus soluble dans l'eau à chaud Soluble dans l'éthanol Soluble dans l'éther	  F - facilement inflammable T- Toxique R15-R23/24/25-R34 S22-S26-S36/37/39-S45 S43
Ethanol	M = 46,06 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 78 °C d = 0,8 Soluble dans l'eau et soluble dans l'éther éthylique	 F - facilement inflammable R11 S4-S16
Etoxyéthane ou éther diéthylique	M = 74,12 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 34,6 °C d = 0,714 Très peu soluble dans l'eau Soluble dans l'éthanol	  F+-Extrêmement inflammable Xn- Nocif R12-R19-R22-R66-R67 S16-S29-S33-S9
Chlorure d'ammonium	M = 53,49 g.mol ⁻¹ Soluble dans l'eau	 Xn- Nocif R22-R36 S22
Cyclohexane	M = 84,16 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 80,7 °C d = 0,77	  F - facilement inflammable Xi- Irritant  N – Dangereux pour l'environnement R11- 38-50/53-65-67 S9-16-33-60-61-62
Produits	Données physico-chimiques	Sécurité
Acétate d'éthyle	M = 88,10 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 76 °C d = 0,902	  F - facilement inflammable Xn- Nocif R11-R36-R66-R67 S16-S26-S33

p-anisaldéhyde	M = 136,15 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 248 °C d = 1,121	 Xn- Nocif R22
Acide sulfurique à 96%	M = 98,07 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 290 °C d = 1,84 Très peu soluble dans l'eau Soluble dans les alcools	 C – Corrosif R35 S26-S30-S45
Acide acétique	M = 60,04 g.mol ⁻¹ d = 1,048	 C – Corrosif R10-R35 S23-S26-S45
Thiosulfate de sodium	M = 158,09 g.mol ⁻¹	S24/25
Iodure de potassium	M = 166,00 g.mol ⁻¹	S24/25
Iodate de potassium	M = 214,00 g.mol ⁻¹	 O - Comburant  Xn- Nocif R22-R36/37/38 S17-S26-S36/39

Phrases de risques et de sécurité données en annexe 6

Chromatographie en Phase Vapeur (CPG) :

Les produits sont mis en solution dans l'éther diéthylique (0,1 g de produit + 2 mL de solvant)

- Colonne : carbowax
- T_{four} = 125 °C
- T_{det} = T_{inj} = 250°C

L'intégrateur a été programmé pour ne commencer la détection des pics qu'après 1 minute

Produit	Temps de rétention (min)
Ether diéthylique	tr<1 minute
Camphre	3,3-3,6
Isobornéol	5,5-5,7
Bornéol	6,3-6,6

III. Mode opératoire

1. Synthèse de l'isobornéol

- Dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'une agitation mécanique, d'un tube en Y, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, introduire 3,00 g de camphre et 15 mL d'éthanol absolu.
- Agiter à température ambiante jusqu'à dissolution.
- Refroidir le mélange réactionnel dans un mélange réfrigérant (glace + sel) sous agitation : la température doit être maintenue entre 0 et 5 °C.
- Ajouter par petites portions et en maintenant l'agitation 1,50 g de borohydrure de sodium, de manière à ce que la température reste en dessous de 15°C.
- Laisser le mélange réactionnel 20 minutes à température ambiante sous agitation.
- Ajouter 10 mL d'eau et chauffer à 65 °C à l'aide d'un chauffe-ballon, sous agitation, pendant 15 minutes.

2. Isolement du produit brut

- Laisser refroidir le mélange réactionnel.
- Transvaser le contenu du réacteur dans une ampoule à décanter contenant 70 mL d'eau glacée. Verser 30 mL de d'éther diéthylique dans le réacteur pour le rincer et les verser dans l'ampoule à décanter.
- Agiter et décanter. Isoler la phase organique.
- Traiter la phase aqueuse avec deux portions de 20 mL d'éther.
- Laver les phases organiques réunies avec 25 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 15 %.
- Laver deux fois la phase organique avec 20 mL d'eau, jusqu'à neutralité acido-basique.
- Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre.
- Placer la phase organique sèche dans un ballon de 100 mL taré, puis éliminer le solvant à l'évaporateur rotatif (effectué par le jury).

3. Détermination du rendement

- Peser le solide blanc obtenu humide : noter sa masse m_1 .
- En prélever une masse $m_2 = 0,100$ g dans un petit flacon, pour une analyse en chromatographie phase vapeur (CPG) (effectuée par le jury).
- Sécher à l'air le reste du produit de masse m_3 , après l'avoir recueilli dans une boîte de Pétri tarée : soit m_4 la masse de produit sec obtenu.

4. Analyse du produit purifié

- Analyser le produit synthétisé par une chromatographie sur couche mince (CCM) :

plaque : à gel de silice ;

éluant : mélange (cyclohexane 80% en volume - éthanoate d'éthyle 20 % en volume) ;

dépôts : trois dépôts seront réalisés, en solution dans l'éthanol absolu :

1 – isobornéol commercial

2 – bornéol commercial

3 – produit synthétisé ;

révélation : c'est une révélation chimique ; après élution et séchage de la plaque, vaporiser sur celle-ci le révélateur chimique sous la hotte, puis entreposer la plaque à l'étuve (50°C) pendant 5 à 10 min. Observer le chromatogramme obtenu.

IV. Questions

1. Synthèse et isolement de l'isobornéol

- 1.1. Déterminer le réactif limitant et calculer la masse théorique d'isobornéol attendue, sachant que l'équation de la réaction met en jeu 4 moles de camphre pour 1 mole de borohydrure de sodium. Au cours de la réaction, deux produits minéraux se forment également : l'hydroxyde de bore $B(OH)_3$ et l'hydroxyde de sodium NaOH.
- 1.2. Donner l'expression du rendement de la synthèse puis calculer sa valeur.
- 1.3. Préciser le rôle de l'éthanol.
- 1.4. Quelle est la composition de la phase organique et celle de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ?
- 1.5. Pourquoi traite-t-on ensuite la phase aqueuse avec de l'éther diéthylique ?
- 1.6. Quel est le but du lavage des phases organiques réunies avec la solution du chlorure d'ammonium ?
- 1.7. Comment peut-on s'assurer de la neutralité acido-basique de la phase aqueuse ?
- 1.8. Citer les principaux éléments du montage permettant d'éliminer le solvant.

2. Etudes spectroscopiques

- 2.1. Des spectres IR, notés (A) et (B), sont fournis en page 10. Quel est celui du camphre ? Quel est celui de l'isobornéol ? Justifier par un seul argument.
- 2.2. Interpréter, sur le spectre (A), les bandes d'absorption à 2961 cm^{-1} et à 1069 cm^{-1} .
- 2.3. Comment, en utilisant la spectroscopie RMN du proton, pourrait-on différencier le camphre de l'isobornéol ?

3. Analyse du produit synthétisé :

- 3.1. Interpréter la plaque CCM : calculer les rapports frontaux et conclure.
- 3.2. Quel autre composé se forme en même temps que l'isobornéol ? Quelle relation lie alors les deux composés formés ?
- 3.3. Un opérateur X a réalisé cette manipulation : il a obtenu un produit dont le chromatogramme correspondant à l'analyse CPG est fourni en page 9. Interpréter ce chromatogramme.
- 3.4. Expliquer pourquoi les techniques de CCM et CPG sont ici complémentaires.

V. ANNEXES

Annexe 1 : feuille de résultats

Annexe 2 : analyse CPG du produit synthétisé par l'opérateur X

Annexe 3 : spectres IR (A) et (B)

Annexe 4 et 5 : tables de spectroscopie IR et RMN

Annexe 6 : Phrases de risques et de sécurité

Annexe 1

à rendre avec la copie

Numéro du candidat :

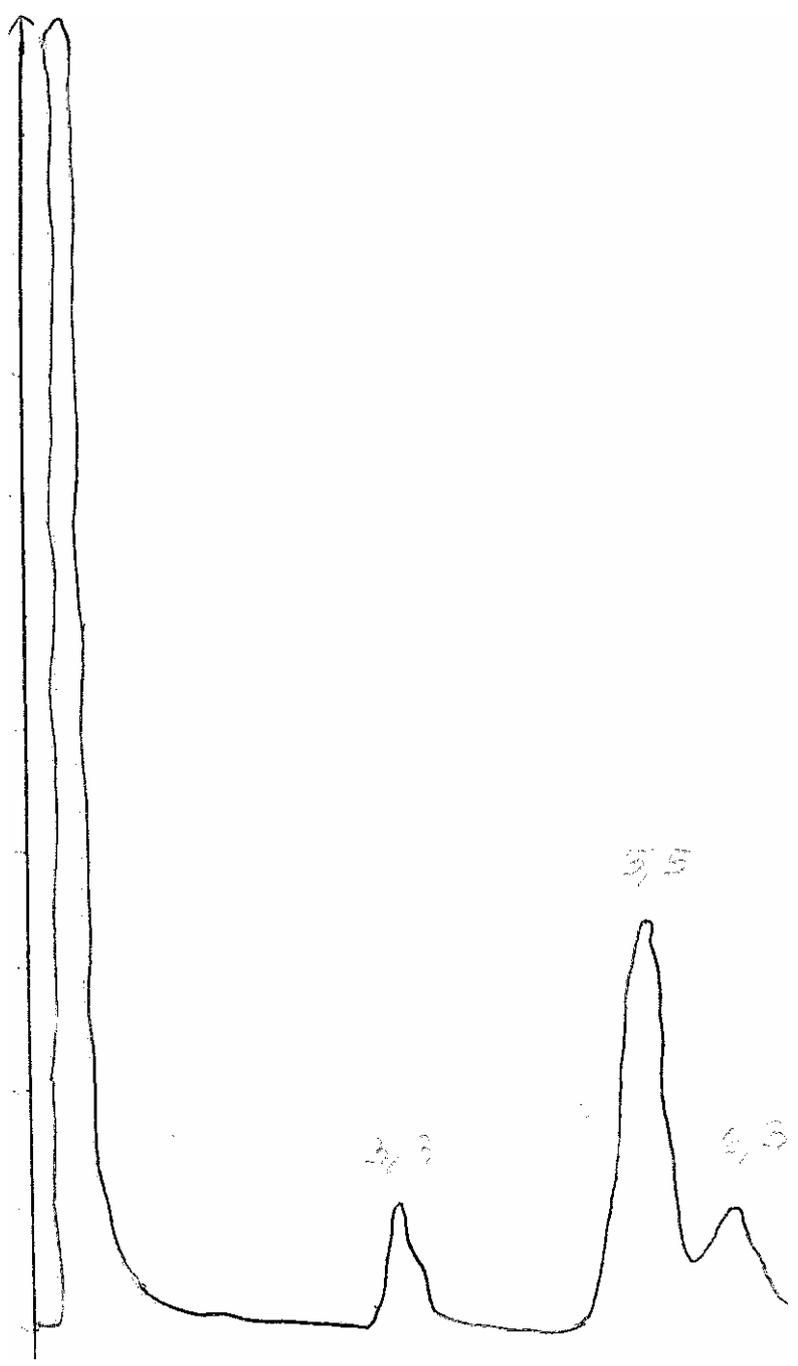
Nom et prénom :

FEUILLE DE RESULTATS DE CHIMIE ORGANIQUE

- Masse de produit humide : $m_1 =$
- Masse de produit humide prélevé pour CPG : $m_2 =$
- Masse de produit brut humide mis à sécher : $m_3 =$
- Masse de produit sec : $m_4 =$
- Aspect du produit sec :
- Taux d'humidité du produit : $T (\%) =$
- Analyse du produit par CPG : $P(\%) =$
- Analyse du produit par CCM :
Coller la plaque CCM ci-dessous après avoir inscrit dessus le n° de candidat

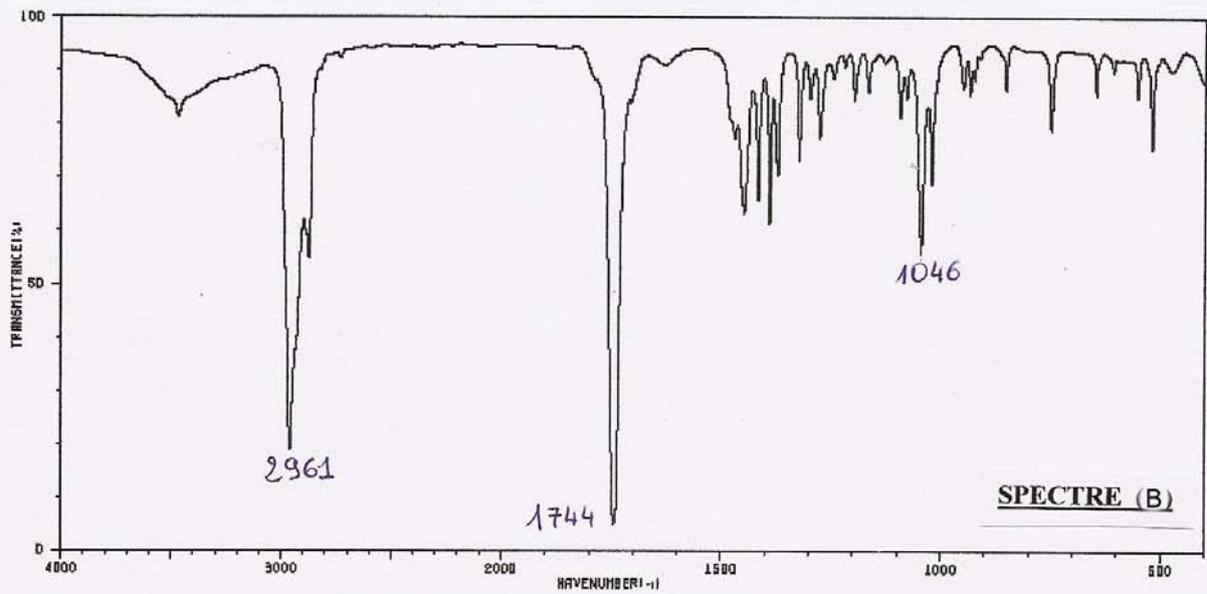
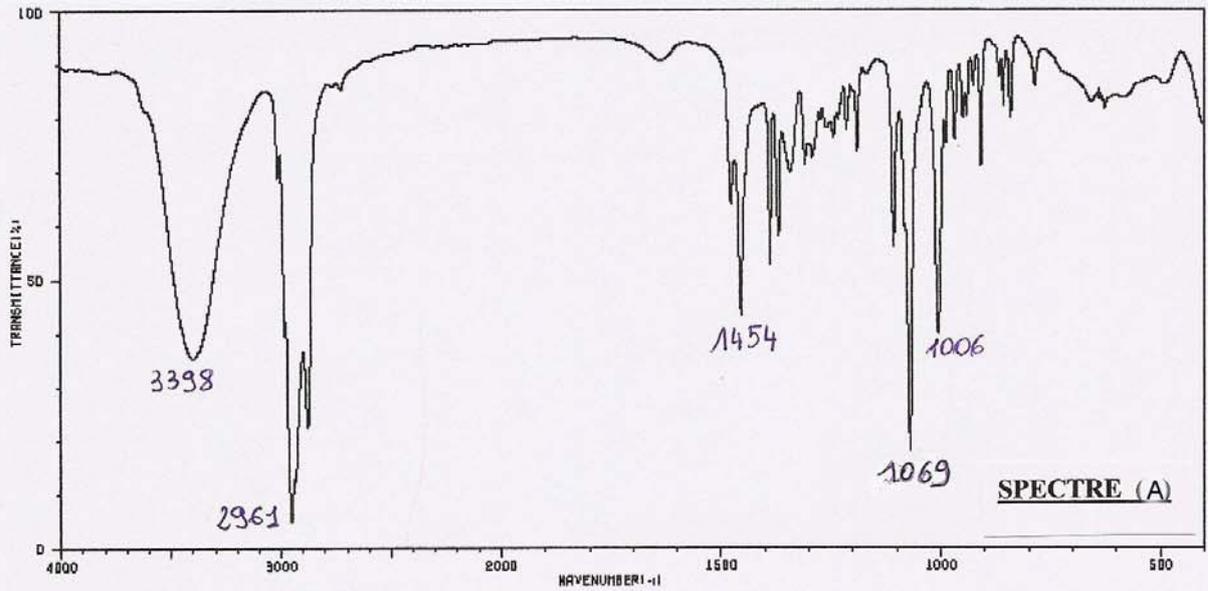
Coller la plaque CCM

Annexe 2 :
ANALYSE CPG DU PRODUIT SYNTHETISE PAR L'OPERATEUR X



Annexe 3 : Spectres (A) et (B)

Spectres (A) et (B)

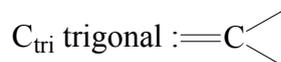
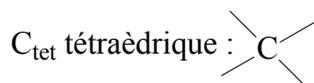


Annexe 4 : table de spectroscopie IR

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Espèce	Nature des vibrations	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité
O-H	Alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H	Alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H 2 bandes	Amine primaire	Valence	3300-3500	m
N-H 1 bande	Amine secondaire	Valence		
C _{di} -H	Alcyne	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Alcène	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H	Aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Alcane	Valence	2850-3000	F
C _{tri} -H	Aldéhyde	Valence	2700-2900	m (2 bandes)
OH	Acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Alcyne	Valence	2100-2260	f
C=O	Aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
			abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	
C=O	Acide carboxylique	Valence	1725-1700	F
C=C	Alcène	Valence	1620-1690	m
C=C	Aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N-H amine	Amine	<i>Déformation</i>	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Alcane	<i>Déformation</i>	1430-1480	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Alcane	<i>Déformation</i>	1370-1390	F ; 2 bandes
C _{tet} -O	Alcool	Valence	1010-1200	F
C _{tet} -N	Amine	Valence	1020-1250	m
C _{tri} -H de -	Alcène	<i>Déformation</i>	960-970	F
HC=CH- (E)		<i>Déformation</i>	670-730	m
(Z)				
C _{tri} -H	Aromatique monosubstitué	<i>Déformation</i>	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H	Aromatique 1,2-disubstitué	<i>Déformation</i>	735-770	F
	Aromatique 1,3-disubstitué	<i>Déformation</i>	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
	Aromatique 1,4-disubstitué	<i>Déformation</i>	800-860	F

F:fort ; m:moyen ; ; f: faible



Annexe 5 : table de spectroscopie RMN

ESTIMATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES HYDROGENES SELON LEUR ENVIRONNEMENT

H+ ENVIRONNEMENT	DÉPLACEMENT CHIMIQUE
C-H VOISINS DE C	
C-CH-	0,9-1,5
CH ₂ -cycle	1,5
-C=C-CH-	1,6-2,3
-C=CH	3,1
-C=CH-	5,1-5,3
Ar-H	7-9
O-H	
R-OH (alcools)	0,7-5,5
Ar-OH (phénols)	4,2-10
R-CO-OH (acides carboxyliques)	8,5-13
C=C-OH (énols)	2,8-5
N-H	
R-NH- (amines)	0,6-5
Ar-NH- (amines aromatiques)	2,9-4,7
R-CO-NH- (amides)	2,8-5
C-H lié à O	
R-CH-OH (alcools)	3,4-3,9
R-O-CH (éthers)	3,3-3,7
Ar-O-CH- (éthers aromatiques)	3,8-4,3
R-CO-OCH-R (esters)	3,7-4,8
R-CO-H (aldéhydes)	9,9
C-H lié à C=O	
R-CO-CH (cétones ou aldéhydes)	2,2-2,7
HO-CO-CH-R (acides)	2,0-2,4
RO-CO-CH-R (esters)	2,0-2,4
C-H lié à N	
>N-CH (amines)	2,3-2,8
H-C-NO ₂ (dérivés nitrés)	4,2-4,7
C-H lié à X	
R-CH-Br	2,7-3,6
R-CH-Cl	3,0-4,0
R-CH-I	2,2-4,2

Annexe 6 : Phrases de risque et de sécurité

Phrases R :

- R 1** Explosif à l'état sec.
- R 2** Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.
- R 3** Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.
- R 4** Forme des composés métallique explosifs très sensibles.
- R 5** Danger d'explosion sous l'action de la chaleur.
- R 6** Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.
- R 7** Peut provoquer un incendie.
- R 8** Favorise l'inflammation des matière combustibles.
- R 9** Peut exploser en mélange avec des matières combustibles.
- R 10** Inflammable.
- R 11** Facilement inflammable.
- R 12** Extrêmement inflammable.
- R 14** Réagit violemment au contact de l'eau.
- R 15** Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables.
- R 16** Peut exploser en mélange avec des substances comburantes.
- R 17** Spontanément inflammable à l'air.
- R 18** Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable/explosif.
- R 19** Peut former des peroxydes explosifs.
- R 20** Nocif par inhalation.
- R 21** Nocif par contact avec la peau.
- R 22** Nocif en cas d'ingestion.
- R 23** Toxique par inhalation.
- R 24** Toxique par contact avec la peau.
- R 25** Toxique en cas d'ingestion.
- R 26** Très toxique par inhalation.
- R 27** Très toxique par contact avec la peau.
- R 28** Très toxique en cas d'ingestion.
- R 29** Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques.
- R 30** Peut devenir facilement inflammable pendant l'utilisation.
- R 31** Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.
- R 32** Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique.
- R 33** Danger d'effets cumulatifs.
- R 34** Provoque des brûlures.
- R 35** Provoque de graves brûlures.
- R 36** Irritant pour les yeux.
- R 37** Irritant pour les voies respiratoires.
- R 38** Irritant pour la peau.
- R 39** Danger d'effets irréversibles très graves.
- R 40** Effet cancérigène suspecté. Preuves insuffisantes.
- R 41** Risque de lésions oculaires graves.
- R 42** Peut entraîner une sensibilisation par inhalation.
- R 43** Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
- R 44** Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée.
- R 45** Peut provoquer le cancer.
- R 46** Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires.
- R 48** Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée.
- R 49** Peut provoquer le cancer par inhalation.
- R 50** Très toxique pour les organismes aquatiques.
- R 51** Toxique pour les organismes aquatiques.
- R 52** Nocif pour les organismes aquatiques.
- R 53** Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
- R 54** Toxique pour la flore.
- R 55** Toxique pour la faune.
- R 56** Toxique pour les organismes du sol.
- R 57** Toxique pour les abeilles.
- R 58** Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement.
- R 59** Dangereux pour la couche d'ozone.
- R 60** Peut altérer la fertilité.
- R 61** Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.
- R 62** Risque possible d'altération de la fertilité.
- R 63** Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.
- R 64** Risque possible pour les bébés nourris au lait maternel.
- R 65** Nocif peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.
- R 66** L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.
- R 67** L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.
- R 68** Possibilité d'effets irréversibles.

Combinaison des phrases R :

- R 14/15** Réagit violemment au contact de l'eau en dégageant des gaz extrêmement inflammables.
- R 15/29** Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques et extrêmement inflammables.
- R 20/21** Nocif par inhalation et par contact avec la peau.
- R 20/22** Nocif par inhalation et par ingestion.
- R 20/21/22** Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
- R 21/22** Nocif par contact avec la peau et par ingestion.
- R 23/24** Toxique par inhalation et par contact avec la peau.
- R 23/25** Toxique par inhalation et par ingestion.
- R 23/24/25** Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
- R 24/25** Toxique par contact avec la peau et par ingestion.
- R 26/27** Très toxique par inhalation et par contact avec la peau.
- R 26/28** Très toxique par inhalation et par ingestion.
- R 26/27/28** Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
- R 27/28** Très toxique par contact avec la peau et par ingestion.
- R 36/37** Irritant pour les yeux et les voies respiratoires.
- R 36/38** Irritant pour les yeux et la peau.
- R 36/37/38** Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
- R 37/38** Irritant pour les voies respiratoires et la peau.
- R 39/23** Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation.
- R 39/24** Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau.
- R 39/25** Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par ingestion.
- R 39/23/24** Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par contact avec la peau.
- R 39/23/25** Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par ingestion.

R 39/24/25	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau et par ingestion.	R 48/24	Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau.
R 39/23/24/25	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.	R 48/25	Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par ingestion.
R 39/26	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation.	R 48/23/24	Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par contact avec la peau.
R 39/27	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau.	R 48/23/25	Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion.
R 39/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par ingestion.	R 48/24/25	Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau et par ingestion.
R 39/26/27	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par contact avec la peau.	R 48/23/24/25	Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
R 39/26/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par ingestion.	R 50/53	Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
R 39/27/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau et par ingestion.	R 51/53	Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
R 39/26/27/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.	R 52/53	Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
R 42/43	Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et contact avec la peau.	R 68/20	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation.
R 48/20	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.	R 68/21	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par contact avec la peau.
R 48/21	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau.	R 68/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par ingestion.
R 48/22	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par ingestion.	R 68/20/21	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation et par contact avec la peau.
R 48/20/21	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par contact avec la peau.	R 68/20/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation et par ingestion.
R 48/20/22	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion.	R 68/21/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par contact avec la peau et par ingestion.
R 48/21/22	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau et par ingestion.	R 68/20/21/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
R 48/20/21/22	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, contact avec la peau et ingestion.		
R 48/23	Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.		

Phrases S :

- S 1** Conserver sous clé.
- S 2** Conserver hors de la portée des enfants.
- S 3** Conserver dans un endroit frais.
- S 4** Conserver à l'écart de tout local d'habitation.
- S 5** Conserver sous... (*liquide approprié à spécifier par le fabricant*).
- S 6** Conserver sous... (*gaz inerte à spécifier par le fabricant*).
- S 7** Conserver le récipient bien fermé.
- S 8** Conserver le récipient à l'abri de l'humidité.
- S 9** Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.
- S 12** Ne pas fermer hermétiquement le récipient.
- S 13** Conserver à l'écart des aliments et boissons y compris ceux pour animaux.
- S 14** Conserver à l'écart des... (*matière(s) incompatible(s) à indiquer par le fabricant*).
- S 15** Conserver à l'écart de la chaleur.
- S 16** Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer.
- S 17** Tenir à l'écart des matières combustibles.
- S 18** Manipuler et ouvrir le récipient avec prudence.
- S 20** Ne pas manger et ne pas boire pendant l'utilisation.
- S 21** Ne pas fumer pendant l'utilisation.
- S 22** Ne pas respirer les poussières.
- S 23** Ne pas respirer les gaz/vapeurs/ fumées/aérosols (*terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant*).
- S 24** Éviter le contact avec la peau.
- S 25** Éviter le contact avec les yeux.
- S 26** En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
- S 27** Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé.
- S 28** Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec... (*produits appropriés à indiquer par le fabricant*).
- S 29** Ne pas jeter les résidus à l'égout.
- S 30** Ne jamais verser de l'eau dans le produit.
- S 33** Éviter l'accumulation de charges électrostatiques.
- S 35** Ne se débarrasser de ce produit et de son récipient qu'en prenant toutes précautions d'usage.
- S 36** Porter un vêtement de protection approprié.
- S 37** Porter des gants appropriés.
- S 38** En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié.
- S 39** Porter un appareil de protection des yeux / du visage.
- S 40** Pour nettoyer le sol ou les objets souillés par ce produit, utiliser ... (*à préciser par le fabricant*).
- S 41** En cas d'incendie et/ou d'explosion ne pas respirer les fumées.
- S 42** Pendant les fumigations/pulvérisations porter un appareil respiratoire approprié (*terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant*).
- S 43** En cas d'incendie utiliser... (*moyens d'extinction à préciser par le fabricant. Si l'eau augmente les risques, ajouter "Ne jamais utiliser d'eau"*).
- S 45** En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (*si possible lui montrer l'étiquette*).
- S 46** En cas d'ingestion consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
- S 47** Conserver à une température ne dépassant pas... °C (*à préciser par le fabricant*).
- S 48** Maintenir humide avec... (*moyen approuvé à préciser par le fabricant*).
- S 49** Conserver uniquement dans le récipient d'origine.
- S 50** Ne pas mélanger avec... (*à spécifier par le fabricant*).
- S 51** Utiliser seulement dans des zones bien ventilées.
- S 52** Ne pas utiliser sur de grandes surfaces dans les locaux habités.

- S 53** Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
- S 56** Éliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux.
- S 57** Utiliser un récipient approprié pour éviter toute contamination du milieu ambiant.
- S 59** Consulter le fabricant ou le fournisseur pour des informations relatives à la récupération ou au recyclage.
- S 60** Éliminer le produit et/ou son récipient comme un déchet dangereux.
- S 61** Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales / la fiche de données de sécurité.

- S 62** En cas d'ingestion, ne pas faire vomir. Consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
- S 63** En cas d'accident par inhalation, transporter la victime hors de la zone contaminée et la garder au repos.
- S 64** En cas d'ingestion, rincer la bouche avec de l'eau (*seulement si la personne est consciente*).

Combinaison des phrases S :

- S 1/2** Conserver sous clé et hors de portée des enfants.
- S 3/7** Conserver le récipient bien fermé dans un endroit frais.
- S 3/9/14** Conserver dans un endroit frais et bien ventilé à l'écart des... (*matières incompatibles à indiquer par le fabricant*).
- S 3/9/14/49** Conserver uniquement dans le récipient d'origine dans un endroit frais et bien ventilé à l'écart de... (*matières incompatibles à indiquer par le fabricant*).
- S 3/9/49** Conserver uniquement dans le récipient d'origine dans un endroit frais et bien ventilé.
- S 3/14** Conserver dans un endroit frais à l'écart des... (*matières incompatibles à indiquer par le fabricant*).
- S 7/8** Conserver le récipient bien fermé et à l'abri de l'humidité.
- S 7/9** Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit bien ventilé.
- S 7/47** Conserver le récipient bien fermé et à une température ne dépassant pas...°C (*à préciser par le fabricant*) .
- S 20/21** Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation.
- S 24/25** Éviter le contact avec la peau et les yeux.
- S 27/28** Après contact avec la peau, enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé et se laver immédiatement et abondamment avec... (produits appropriés à indiquer par le fabricant).
- S 29/56** Ne pas jeter les résidus à l'égout, éliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux.
- S 36/37** Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
- S 36/37/39** Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux / du visage.
- S 36/39** Porter un vêtement de protection approprié et un appareil de protection des yeux / du visage.
- S 37/39** Porter des gants appropriés et un appareil de protection des yeux/du visage.
- S 47/49** Conserver uniquement dans le récipient d'origine à température ne dépassant pas... °C (*à préciser par le fabricant*) .

- S 29/35** Ne pas jeter les résidus à l'égout ; ne se débarrasser de ce produit et de son récipient qu'en prenant toutes les précautions d'usage.
- S 29/56** Ne pas jeter les résidus à l'égout, éliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux.
- S 36/37** Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
- S 36/37/39** Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux / du visage.
- S 36/39** Porter un vêtement de protection approprié et un appareil de protection des yeux / du visage.
- S 37/39** Porter des gants appropriés et un appareil de protection des yeux/du visage.
- S 47/49** Conserver uniquement dans le récipient d'origine à température ne dépassant pas... °C (*à préciser par le fabricant*) .

PARTIE B

CHIMIE INORGANIQUE

Dosages d'une solution de borohydrure de sodium

TRAVAIL A EFFECTUER

1. Étalonage d'une solution de thiosulfate de sodium par potentiométrie à courant nul.
2. Détermination du degré de pureté du borohydrure de sodium commercial, par dosage volumétrique faisant intervenir la solution de thiosulfate de sodium préalablement étalonée.
3. Dosage volumétrique de la solution de borohydrure de sodium par une solution d'eau de Javel.

DONNEES A 298 K

Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

KIO ₃	214,01
NaBH ₄	37,82
KI	116,1

Potentils standard (en V) :

HOCl(aq)/Cl ⁻ (aq)	1,51
IO ₃ ⁻ (aq)/I ₂ (aq)	1,19
I ₂ (aq)/I ⁻ (aq)	0,62
S ₄ O ₆ ²⁻ (aq)/S ₂ O ₃ ²⁻ (aq)	0,09
H ₂ BO ₃ ⁻ (aq)/BH ₄ ⁻ (aq)	-1.24 (à pH = 14)

Couple Acido basique

HOCl / ClO⁻ pKa = 7,5

$$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$$

1 - Étalonage d'une solution de thiosulfate de sodium (à environ 0,1 mol.L⁻¹) par potentiométrie à courant nul.

1.1. Mode opératoire.

- Préparer une solution étalon de 100 mL à environ 0,02 mol.L⁻¹ d'iodate de potassium. Soient m_1 la masse pesée et V_f le volume de la fiole jaugée ($V_f = 100$ mL).
- Prélever dans un erlenmeyer une prise d'essai $E_1 = 10,0$ mL de la solution d'iodate de potassium.
- Ajouter 10 mL de solution d'iodure de potassium à 100 g.L⁻¹.
- Ajouter 10 mL de solution d'acide sulfurique à 2 mol.L⁻¹.
- Laisser reposer 10 minutes après avoir bouché l'erlenmeyer.
- Transvaser dans un bécher.
- Ajouter environ 50 mL d'eau déminéralisée.
- Choisir les électrodes convenables. Appeler l'examineur pour faire contrôler ce choix avant d'effectuer le dosage.
- Titrer par la solution de thiosulfate de sodium.
- Tracer la courbe $\Delta E = f(V)$. Soit V_1 le volume versé à l'équivalence.

1.2. Questions :

1. Ecrire les équations des réactions mises en jeu dans ce dosage.
 - a) pendant le temps de repos, avant d'avoir versé la solution de thiosulfate de sodium ;
 - b) au cours du titrage.
2. Donner l'expression littérale de la concentration $C_{\text{thiosulfate}}$ de la solution de thiosulfate de sodium en fonction de la masse m_1 d'iodate de potassium pesée, de la masse molaire M de l'iodate de potassium, du volume V_f de la fiole, de E_1 et de V_1 .
3. Ecrire l'équation de Nernst correspondant au couple $I_2(\text{aq}) / I^-(\text{aq})$. Justifier alors l'allure du graphe obtenu.

2 - Détermination du degré de pureté du borohydrure de sodium commercial, par dosage volumétrique faisant intervenir la solution de thiosulfate de sodium préalablement étalonée.

2.1. Principe :

Les ions borohydrure réagissent quantitativement en milieu basique avec les ions iodates IO_3^- suivant la réaction :



Pour doser les ions iodate en excès, on les fait réagir en milieu acide avec des ions iodure (réaction 2) ; le diiode formé est dosé par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (réaction 3).

On réalise donc un dosage en retour du borohydrure de sodium.

2.2. Mode opératoire :

- Dans un bécher de 250 mL, peser précisément une masse m_2 d'iodate de potassium de 2,14 g. Ajouter environ 60 mL de soude à 0,2 mol.L⁻¹ et mettre la solution sous agitation.
- Peser précisément une masse m_3 de borohydrure de sodium voisine de 0,2 g et l'ajouter par petites portions pendant 5 min.

- A la fin de l'addition, rincer l'erenmeyer ayant contenu le borohydrure de sodium avec 5 mL de soude à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, l'ajouter au mélange précédent et laisser sous agitation encore 10 min.
- Transvaser cette solution dans une fiole jaugée de 100 mL, rincer le bécher avec 5 mL de soude à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec cette même solution de soude. On fera deux essais à partir de cette solution.
- Homogénéiser la solution, puis en prélever 10 mL.
- Etendre avec 50 mL d'eau distillée.
- Ajouter 1,0 g d'iodure de potassium solide, et, une fois que le mélange est homogène, acidifier lentement avec de l'acide chlorhydrique à 2 mol.L^{-1} jusqu'à obtenir un pH voisin de 1 (verser environ 8 mL, tout en vérifiant le pH). La couleur brune du diiode doit alors apparaître.
- Doser la solution S obtenue avec la solution de thiosulfate de sodium précédemment étalonnée.

Faire 2 dosages concordants. Soient V_2 et V'_2 les deux volumes versés à l'équivalence.

2.3. Questions :

4. Ecrire les équations des réactions d'oxydo-réduction (2) et (3).
5. Déduire des réactions (2) et (3) la relation entre la quantité de matière d'ions iodate restant en solution après la réaction (1) et le volume de la solution de thiosulfate de sodium versé. Calculer cette quantité de matière.
6. Calculer la quantité de matière d'ions iodate présents initialement dans la solution S. En déduire la quantité de matière d'ions iodate ayant réagi avec les ions borohydrure.
7. Calculer la quantité de matière d'ions borohydrure présents dans la prise d'essai.
8. Quel est le degré de pureté, exprimé en pourcentage, du borohydrure de sodium commercial ?

3 - Dosage volumétrique de la solution de borohydrure de sodium par une solution d'eau de Javel

L'eau de Javel est un mélange théoriquement équimolaire d'hypochlorite de sodium (Na^+ , ClO^-) et de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-)

3.1. Dosage d'une solution d'eau de Javel à environ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ par la solution de thiosulfate de sodium précédente

3.1.1. Principe

En milieu acide, l'acide hypochloreux, HOCl , est réduit en ions chlorure Cl^- par les ions iodure I^- en excès. Le diiode formé peut être dosé par des ions thiosulfate en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction.

3.1.2. Mode Opératoire

- Introduire, dans l'ordre, dans un erlenmeyer rodé :
 - $E_2 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution d'eau de Javel
 - 10 mL de solution d'iodure de potassium à 10 % et ajouter environ 100 mL d'eau permutée
- Ajouter 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque diluée au $1/10^{\text{ème}}$;
- Boucher et laisser reposer 10 minutes à l'abri de la lumière.
- Doser par la solution de thiosulfate de sodium étalonnée, en utilisant le thiodène comme indicateur de fin de réaction.

Effectuer deux essais concordants à 1 % près. Soient V_3 et V'_3 les deux volumes versés à l'équivalence.

3.1.3. Questions

9. En milieu acide, quelle est l'espèce prépondérante correspondant à l'élément chlore au degré d'oxydation +I ?
10. Ecrire les équations des réactions mises en jeu lors de ce dosage.
11. Déterminer la valeur de la concentration molaire volumique C_{ClO^-} en ion hypochlorite.

3.2. Dosage de la solution de borohydrure de sodium

3.2.1. Principe

Les ions borohydrure réagissent quantitativement en milieu basique avec les ions hypochlorite ClO^- suivant la réaction :



Pour doser les ions hypochlorite en excès, on les fait réagir en milieu acide avec des ions iodure : le diiode formé est dosé par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de la même manière qu'au 3.1. On réalise donc un dosage en retour des ions borohydrure.

3.2.2. Mode opératoire

- Introduire, dans l'ordre, dans un erlenmeyer rodé :
 - $E_3 = 10,0$ mL de la solution de borohydrure de sodium
 - $E_4 = 20$ mL de la solution d'eau de Javel.
- Laisser reposer 5 minutes.
- Introduire alors 10 mL de solution d'iodure de potassium à 10 % et ajouter environ 100 mL d'eau permutée.
- Ajouter 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque diluée au $1/10^{\text{ème}}$.
- Boucher et laisser reposer 10 minutes à l'abri de la lumière.
- Doser par la solution de thiosulfate de sodium étalonnée, en utilisant le thiodène comme indicateur de fin de réaction.

Effectuer deux essais concordants à 1 % près. Soient V_4 et V'_4 les deux volumes versés à l'équivalence.

3.2.3. Question

12. Exprimer la concentration molaire volumique $C_{\text{BH}_4^-}$ de la solution de borohydrure de sodium.

4 - Annexe 7 : feuille de résultats (à rendre avec la copie).

Annexe 7

à rendre avec la copie

Numéro du candidat :

Nom et prénom :

FEUILLE DE RESULTATS DE CHIMIE INORGANIQUE

1. Étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium :

Masse de KIO_3 $m_1 =$ g $V_1 =$ mL

$C_{\text{thiosulfate}} =$ _____ \pm _____ mol.L^{-1}

(précision attendue : 1 %)

2. Degré de pureté du borohydrure de sodium commercial :

Masse de KIO_3 $m_2 =$ g

Masse de Na BH_4 $m_3 =$ g

Volumes de thiosulfate $V_2 =$ mL

$V'_2 =$ mL

Degré de pureté moyenne du borohydrure commercial : %

3. Dosage de la solution de borohydrure de sodium :

3-1 Dosage de la solution d'eau de Javel

	V_3	V'_3
Volume à l'équivalence		
C_{ClO^-}		

Titre de la solution d'eau de Javel : $C_{\text{ClO}^-} =$ _____ \pm _____ mol.L^{-1}
(Résultat à 1 % près)

3-2 Dosage de la solution de borohydrure de sodium

	V_4	V'_4
Volume à l'équivalence		
$C_{\text{BH}_4^-}$		

Titre de la solution de borohydrure de sodium : $C_{\text{BH}_4^-} =$ _____ \pm _____ mol.L^{-1}
(Résultat à 1 % près)